




## Polymers

**Patent number:** JP43015689B1  
**Publication date:** 1968-07-02  
**Inventor:**  
**Applicant:**  
**Classification:**  
 - international:  
 - european:  
**Application number:** JP19650028878 19650518  
**Priority number(s):** US19640368395 19640518

Also published as:

 NL6506325 (A)  
 GB1056202 (A)  
 DE1544970 (A1)

Abstract not available for JP43015689B1

Abstract of corresponding document: **GB1056202**

Alkylene, arylene and aralkylene polycarbo-diimides are prepared by heating an organic diisocyanate with a catalyst <FORM:1056202/C2/1>  $-(R-N=C=N)-x+XCO_2$  where R is a bivalent organic radical and x is an integer greater than 1. Preferred catalysts include phospholines, phospholine oxides and sulphides, and phospholidine oxides and sulphides. Mixtures of two or more organic diisocyanates may be used, so as to produce recurring units in which the radical R is different. Specified diisocyanates (d) are 2,4-tolylene-d; m-phenylene-d; 1,3-diisopropylene-phenylene-2,4-d; 1-methyl-3,5-diethyl-phenylene-d; 4,41-methylene-d; 4-chloro-1,3-phenylene-d; 4,41-biphenylene-d; 1,5-naphthylene-d; tetramethylene-d; hexamethylene-d; decamethylene-d; 1,4-cyclohexylene-d; 4,41-methylenedi-cyclohexylene-d and 1,5-tetra-hydro-naphthylene diisocyanate-the aromatic diisocyanates being preferred. Organic triisocyanates such as 2,4,6-triisocyanatotoluene and p-isocyanatophenyl 2,4-diisocyanatophenyl ether may also be used. In an example 1,6-diphenylthiourea hexane prepared by refluxing hexamethylene diamine with phenylisothiocyanate in benzene, is refluxed with mercuric oxide and sodium sulphate in tetrahydrofuran yielding 1,6-diphenylcarbodiimido-hexane. ALSO: A process for cross-linking an organic acid-containing polymer comprises reacting the polymer and a polycarbodiimide. The organic acid-containing polymer may be an inter-polymer of at least one unsaturated monomer, at least one of which is an alpha-beta olefinically unsaturated acid. Specified polymers are carboxylic-terminated polybutadiene, carboxylic terminated butadiene-methacrylic acid, carboxylic-terminated butadiene-acrylonitrile, carboxylic-terminated butadiene-acrylonitrile-methacrylic acid, polyacrylic acid, partially hydrolysed polyacrylonitrile having at least 0.005 equivalent of carboxyl hydrogen and inter-polymers of acrylate esters and acrylic acid, acrylate esters and methacrylic acid, acrylate esters and methacrylic acid and acrylic acid, butadiene and acrylic or methacrylic acid, butadiene and methacrylic acid and styrene or acrylonitrile, chloroprene and acrylic or methacrylic acid, butadiene and acrylonitrile and ethylene sulphinic acid and polyalphasulphonylated acrylic acid. In examples (1) a carboxylic butadiene-acrylonitrile polymer containing 0.09 ephr of carboxyl in 50% solution in tetrahydrofuran is treated with 1,6-diphenylcarbodiimido hexane; (2) an ethyl acrylate/acrylic acid/methacrylic acid, 92/2.5/2.5 terpolymer in 50% solution in methylethylketone is cross-linked by poly-(1-methyl-3,5-diisopropyl-2,4-phenylcarbodiimide); (3) a carboxylic polyethylacrylate in similar solution is so cross-linked in the presence of dibutyl phthalate as plasticizer; (4) a liquid carboxyl terminated (both terminals) polybutadiene is cross-linked (a) with a poly-(trialkyl-1,3-phenyl-carbodiimide) in which the alkyl groups are methyl, ethyl and isopropyl with the major proportion-isopropyl and (b) with a poly-(1-3-dialkyl-2,4-phenyl carbodiimide in which the alkyl groups are methyl and isopropyl the major proportion being isopropyl in the presence of dibutyl phthalate; (5) a solid carboxyl modified butadiene-acrylonitrile copolymer analysing 0.065 ephr 20% solid in methylethylketone is cross-linked with the polycarbodiimide of 4(a); (6) a carboxyl-terminated polyethyl acrylate and polybutyl acrylate are cross-linked with the above polycarbodiimide; and (7) a solid carboxylic polymer of butadiene-acrylonitrile and methacrylic acid analysing 0.065 ephr mixed with carbon black and poly-(trialkyl-1-3-phenyl-carbodiimide in which the alkyl groups are methyl and isopropyl, the major proportion being isopropyl.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

• **Family list**

5 family members for:

**DE1544970**

Derived from 5 applications.

- 1 Polymers**  
Publication info: **DE1544970 A1** - 1969-04-03
- 2 Polymères réticulés avec des polycarbodiimides**  
Publication info: **FR1441821 A** - 1966-06-10
- 3 Polymers**  
Publication info: **GB1056202 A** - 1967-01-25
- 4 Polymers**  
Publication info: **JP43015689B1 B1** - 1968-07-02
- 5 Polymers**  
Publication info: **NL6506325 A** - 1965-11-19

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

交叉結合法

特 願 昭 40-28878  
出 願 日 昭 40. 5. 18  
優先権主張 1964. 5. 18 (アメリカ国)  
368395  
発 明 者 ハロルド・プロバート・ブラウン  
アメリカ合衆国オハイオ州アクロ  
ン 20・サンセット・グイユード  
ライブ 503  
出 願 人 ザ・ビー・エフ・グッドリッチ・  
カンパニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ  
ューヨーク・パーク・アヴェニュー  
277  
代 表 者 アール・ジー・ジーター  
代 理 人 弁理士 小田島平吉 外 1 名

発明の詳細な説明

この発明は交叉結合重合体組成物およびその製造法に関する。さらに詳しくは有機酸を含む重合体とポリカルボジイミドとの反応によつて得られる交叉結合生成物およびこの交叉結合重合体の製造法に関する。

合衆国特許第 2937164 号に示されているように有機酸を含む重合体を一般式



(ここに R と R' は脂肪族、環状脂肪族またアラルフィアテイツク基である) なるモノカルボジイミドで交叉結合させることがこの分野で知られている。R と R' が芳香族基であるときは約 24 時間 50℃-100℃ に加熱しないとモノカルボジイミドは有機酸を含む重合体を硬化させない。本発明者は芳香族モノカルボジイミドは有機酸を含む重合体を室温で硬化しないが芳香族ポリカルボジイミドは短時間後に室温でこれらの重合体を硬化するという予期しない発見をした。さらにモノカルボジイミド交叉結合で生成した有機酸を含む重合体のゲルはアルカリ性溶液に可溶であるが、ポリカルボジイミドにより生成した同様な重合体は水酸化アンモニウムのようなアルカリ性溶液に不溶であることが発見された。

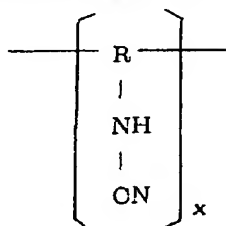
有機酸を含む重合体をゆつくりと硬化する化合物はカプセル形成およびコルク用化合物、シール剤、推進剤結合剤および燃料の形成において有用である。ゆるやかな硬化とは室温にて数分に対して数時間で起る硬化である。ポリカルボジイミド交叉結合剤を用いて製造されるこれらの化合物のアルカリに対する安定性も重要な性質である。

有機酸を含む重合体に対するポリカルボジイミドの反応性は一般に対応するモノカルボジイミドよりも遅い。ポリ(ジシクロヘキシルカルボジイミド)はブタジエン 67 部、アクリロニトリル 24.4 部、およびメタアクリル酸 9.6 部より成る液状重合物を室温において 30 分から 2 時間でゲル化する。N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド単量体は同じ重合体を 1 分から 1 分半でゲル化する。他方 N, N'-ジフェニルカルボジイミドはブタジエン 55 部、アクリロニトリル 25 部およびメタアクリル酸 20 部より成る液体重合体を室温ではゲル化しないがポリ(ジフェニルカルボジイミド)はこの重合体を室温にて 1-3 時間で不粘着状態にゲル化することが発見された。水に可溶の有機酸を含む重合体およびこの重合体の水中における分散液、乳濁液は水に可溶のポリカルボジイミドおよび分散したカルボジイミドにより効果的に交叉結合させることができる。

ここで用いられている“ポリカルボジイミド”という言葉は内部線状カルボジイミド基  $\left( N=O=N \right)_x$  を 2 つ以上有し一般式  $\left( R-N=C=N \right)_x$  (ここに x は 2 から 500 の整数であり、R は 2 価の有機基である) に相当する化合物を含む。さらに詳しくは、本発明において有用な芳香族ポリカルボジイミドは、構造式  $\left( R-N=O=N \right)_x$  (ここに x は 2 から 500 の整数である。また、R はアリーレン炭化水素基であり、x 個の R のうちの一部はアルキレンおよび/またはアラルキレン基で置き換つていてもよい。これらの基は好ましくは 1-18 個の炭素原子を含む。) に相当するものとして定義される。本発明の目的に対して最も好まれるポリカルボジイミドは R が  $-N=O=N-$  基に対しオルトの位置に  $-N=C=N-$  基の反応性を弱めるのに充分で十分な 1 つ以上の置換基(メチル、エチル、イソプロピル、3 級ブチル、ネオペンチル基等を含む)を有するフェニ

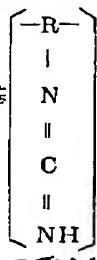
レンである化合物である。

本発明者は本発明の範囲に式



(ここにRとxは前述のとうりである。)を有し

互変異性して側鎖カルボジイミド基



を有

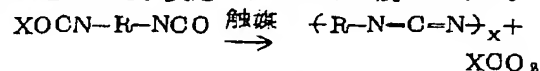
する重合鎖と式



(ここにRとxは前述のとうりであり、Rは水素6個までの炭素を含むアルキル基、または18個までの炭素を含むアリール基である)となる性質を有する重合物質を含ませる。本発明の目的に対して有用なポリカルボジイミドの量は交叉結合する有機酸を含む重合体の重量で0.01から50部であり、0.5から10部が最も好ましい範囲である。

本発明者はさらにポリカルボジイミドが有機酸を含む重合体の既知の硬化系と共に有利に用いられることを発見した。固体カルボキシブタジエン-アクリロニトリル化合物は酸化亜鉛で容易に硬化することが知られている。この硬化処方に酸化亜鉛にさらにポリカルボジイミドを加えると、両硬化系の特徴が硬化した物質中に得られる。ポリカルボジイミド硬化剤は、アミン硬化剤、硫黄硬化剤、イソシアネート硬化剤、およびエポキシ樹脂硬化剤とも組合される。組合せ硬化系の利点は室温において液体の有機酸を含む重合体を硬化する時に特に顕著となる。かくして液体カルボキシ末端重合体はエポキシ樹脂によつて熱をかけると硬化するが、室温に単に保つだけでは硬化は数日間かかっても起らない。ポリカルボジイミドをエポキシ樹脂と共に重合体に混合するとポリカルボジイミド硬化は室温において数時間以内に起り硬い固体物質を生成する。室温でさらに熟成するとエポキシ樹脂硬化が十分に起り硬化した重合体の物理特性の好ましい均衡が得られる。

芳香族ポリカルボジイミドは例えば合衆国特許第2941966号に述べられているように有機ジイソシアネートを触媒と熱することにより容易に製造される。反応は次のように説明しうる。



(ここにRは2価の有機の基でありXは1以上の整数である)。あらゆるアルキレン、アリーレンまたはアラールキレン有機ポリイソシアネート、すなわち2つ以上の遊離イソシアネート基を含むような有機化合物は芳香族ポリカルボジイミドを製造するのに用いてもよい。有機ポリイソシアネートは置換基を含んでもよいが、これらの置換基はイソシアネート基と反応してはならない。好ましい触媒はホスホリンオキサイドと硫化物およびホスホリジンオキサイドと硫化物である。反応はイソシアネート基の間で起り複数個のカルボジイミド結合を生じて二酸化炭素を遊離する。反応において2種以上の有機ジイソシアネート混合物を用いるときは式 $\text{R-N}=\text{C}=\text{N} \xrightarrow{+}$ 中の2価の有機基はおのおのの繰返し単位において同一であつてはならない。有機ジイソシアネートから製造するとポリカルボジイミドは実質的に線状である。

用いうる代表的な有機ジイソシアネートは2,4-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、1,3-ジイソプロピルフェニレン-2,4-ジイソシアネート、1-メチル-3,5-ジエチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレン(ジ-p-フェニレン)ジイソシアネート、4-クロロ-1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4'-メチレンジシクロヘキシレンジイソシアネート、および1,5-テトラヒドロナフチレンジイソシアネートを含む。本発明の目的のためには芳香族ジイソシアネートが好ましい。

2,4,6-トリイソシアネート-トルエンおよびp-イソシアネートフェニル2,4-ジイソシアネートフェニルエーテルのような有機トリイソシアネートを本発明の範囲内でポリカルボジイミドを製造するのに用いてもよい。トリイソシアネートを用いると生成する重合体は複数個のカルボジイミド結合を含み高分子量であり、実質的に

交叉結合している。一般にジイソシアネートから形成する交叉結合していないポリカルボジミドが好ましい。

ここで用いられている“有機酸を含む重合体”という言葉は重量で100部の重合体中に重量で少くとも0.005の化学等量の有機酸水素を含み、500以上の分子量を有し室温で液体または固体である実質的に線状の合成重合体を意味する。重合体骨格は組成が炭化水素、ポリエステルまたはポリエーテルであつてもよい。この発明で用いられる有機酸を含む重合体は普通の溶液および塊状重合方法により製造できる。この重合体を製造するのに用いられる乳濁処方は単量体、適当な乳濁化剤および懸濁化剤、pH調節用の緩衝剤およびベンゾイルパーオキシドのような過酸化物、ジ-*t*-ブチルパーオキシドのようなハイドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルのようなジアゾ化合物、および過硫酸塩-亜硫酸塩のようなレドックス剤またはこれらの触媒の混合物より成る。重合は密封容器中において不活性雰囲気中および自発圧力下または減圧下または開放容器中大気圧中還流下にて遊離基触媒の存在下で行う。重合温度は用いる単量体および触媒の活性と望ましい重合体の分子量に大きく依存して0℃から100℃以上までさらに好ましくは20℃から90℃まで変化しうる。溶液重合において用いられる条件と触媒は乳濁系で用いられるものと同様である。溶液において作られる重合体はしばしば溶解性生成物であり、ある場合には重合体は形成するにつれ重合媒体中から沈殿する。塊状重合は単量体混合物に触媒を加え希釈剤の不存在下で重合させることにより行う。本発明で用いられる液体重合体はメルカプタン、亜硫酸塩、ジサルファイド、プロモトリクロルメタン、ジブromoジクロロメタン、クメン、およびキシレンのような連鎖移動剤または化学変成剤を含めて前述の方法により製造する。このような液体重合体を作る技術はこの分野において知られている。

カルボキシル基が重合鎖の不特定の位置に分散しているよりも末端官能基となつている液体カルボキシル-末端重合体も既知であり、末端基導入開始剤とビス型構造の変成剤の存在下で単量体を重合させることにより製造できる。このような重合においてはドイツ特許第1150205号に述べられているように好ましい溶媒はメタノールであり、好ましい開始剤は4,4'-ビス-(4-シアノ吉草酸)であり、好ましい変成剤はジチオフ

チル酸である。

本発明の目的のための“有機酸”は有機酸的にイオン化しうる水素を含む基として定義される。有機酸的にイオン化しうる水素を含む官能基の例はカルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸およびスルフヒドリル基である。これらの基は官能末端基としてまたは側鎖状にそつて不規則に分散した基またはその両者として存在しうる。

この発明において有用な有機酸を含む重合体はさらに詳しくは少くとも1つの不飽和単量体より少くとも1つが前に定義したようにアルファ-ベーターオレフィンの不飽和有機酸である共重合体として定義できる。アルファ-ベーターオレフィンの不飽和有機酸の例はアクリル酸、アルファアルキル置換アクリル酸(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)アルファフルオロ、アルファクロロ、アルファブromo、およびアルファヨードアクリル酸のごときアルファハロゲン化アクリル酸、アルファシアノアクリル酸、アルファ-フェニルアクリル酸、アルファ(核がハロゲン化されたフェニル)アクリル酸、マレイン酸、アルキル置換マレイン酸(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)フマル酸、アルキル置換フマル酸(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)クロトン酸、ケイ皮酸、核カルボキシル化スチレン、核カルボキシル化アルファアルキルスチレン(アルキル基は1から6個の炭素原子を含む)核スルホン化スチレン、核スルホン化アルファアルキルスチレン(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)およびアルファ-およびベータスルホン化アクリル酸である。

本発明において有用な有機酸を含む共重合体中に用いられる他の単量体はブタジエン、2-アルキルブタジエン(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)、2,3-ジアルキルブタジエン(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)2-ハロブタジエン、ピペリレン、イソプチレン、1-12個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのアクリル酸エステル、1-12個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ビニリデンシアナイド、ビニルフルオライド、ビニルクロライドおよびビニルブromaidのようなビニルハライド、スチレン、アルファアルキルスチレン(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)および核置換スチレン(アルキル基は1-6個の炭素原子を含む)である。

この発明において用いるのに重合体はカルボキシ末端ポリブタジエン、カルボキシ末端ブタジエン-メタアクリル酸、カルボキシ末端ブタジエン-アクリロニトリル、カルボキシ末端ブタジエン-アクリロニトリル-メタアクリル酸、ポリアクリル酸、少くとも、0.005等量のカルボキシル水素を有する部分加水分解ポリアクリロニトリル、およびアクリル酸エステルとアクリル酸の共重合体、アクリル酸エステルとメタアクリル酸の共重合体、アクリル酸エステル、メタアクリル酸およびアクリル酸の共重合体、ブタジエンとメタアクリル酸の共重合体、ブタジエンとアクリル酸の共重合体、ブタジエンとスチレンとメタアクリル酸の共重合体、ブタジエンとアクリロニトリルとメタアクリル酸の共重合体、クロロブレンとアクリル酸の共重合体、クロロブレンとメタアクリル酸の共重合体、ブタジエンとアクリロニトリルとエチレンスルフィン酸の共重合体、およびポリアルファスルホン化アクリル酸である。好ましいアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルは低級アルキルエステルすなわちアルキルアルコール部分が1から8個の炭素原子を有するものである。少くとも分子量500を有する重合体100グラムに重量で少くとも0.005化学等量の有機酸水素が含まれるかぎり単量体成分の割合はいかようにも変りうる。

この発明の1つの目的はゲル状から固く硬化したゴム状生成物の範囲の新規の交叉結合重合組成物の製造である。さらに有機酸を含む重合体をポリカルボジイミドで処理することにより室温において合成有機酸含有重合体をこれら新規のゲル状および固く硬化ゴム状生成物に変える方法を供給することが本発明の目的である。もう1つの目的はアルカリに対し安定な交叉結合した合成有機酸含有重合体を供給することである。

本発明において有機酸を含む重合体とポリカルボジイミドとの反応において生ずる交叉結合反応の厳密な機構は未知である。酸基が重合鎖の末端または末端近くに存在する時はポリカルボジイミドとの反応は鎖成長と交叉の両方におよんでいる。

この発明の交叉結合組成物は用いたものの有機酸含有重合体、重合体中の酸性的にイオン化する水素の割合、および反応に用いた重合体に対するポリカルボジイミドの割合によつてゆるく交叉結合したゲルから固く硬化した生成物まで、物理的性質が変化する。出発物質として低分子量(500-2000)の液体有機酸含有重合体を用いると

ポリカルボジイミドとの反応生成物は出発重合体の性質によりゆるいゲルから“チーズ状”を経てゴム状まで変化する。

この発明で具体的に示される交叉結合組成物はより反応性の劣るポリカルボジイミドを用い普通の混合および硬化法によつて固体有機酸含有重合体から作りうる。液体合成有機酸含有重合体は配合し型に注入し、続いてポリカルボジイミドで硬化すると型の形に形成した不溶の固体、ゴム状およびゲル状品となる。

固体の有機酸含有重合体の溶液および未希釈有機酸含有重合体を表面に塗り、続いてポリカルボジイミドで処理すると硬化した保護および装飾フィルムとなる。木材、セラミックス、皮革、および紙より成るものも含めて多孔性物品を固体の有機酸含有重合体溶液、および未希釈液体状有機酸含有重合体に浸漬し、浸漬品を望みのポリカルボジイミドで処理することにより硬化できる。

ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、メチルエチルケトン、および同様な型の有機溶媒は、これらの溶媒のうちの1つの有機酸含有重合体溶液に適当な量のポリカルボジイミドを加えることにより濃くなる。ポリカルボジイミドで被覆した型をラテックス、液体重合体または有機酸含有重合体の溶液に浸し型を浸した媒体から取出した時に型の形に形成した重合体のフィルムを得ることができる。この方法で合成品が容易につくられる。ここに述べられている液体有機酸含有重合体とポリカルボジイミドの混合物はコルク剤、パテ、固形燃料の接合剤、綿繊維、羊毛繊維、合成繊維、アスベスト繊維、皮くずおよび木くずより作られる未織品(non woven)の接合剤として、多孔性物品のシール、および皮革と繊維の耐水および耐油性の増強に対して有用である。

トリエチルアミン、トリアミルアミン、ドデシルアミン、ヘキサメチレンジアミンおよびアンモニアを含む少量のアミンを重合体とポリカルボジイミドの混合物に加えることによりポリカルボジイミドによる有機酸含有重合体の硬化速度を遅くすることが可能である。適当な速度で揮発するアミンを選ぶことにより硬化の速度を遅くすることができるゆえに、トリエチルアミンおよびアンモニアのような揮発性アミンが被覆、浸漬および塗装への応用において特に有利である。普通ゆるやかに反応するポリカルボジイミドの硬化速度はポリカルボジイミドで処理された物質を50-200°Cの温度に加熱することにより上記のいかなる方

法においても促進できる。

本発明を以下の実施例でさらに詳述する。特記しないかぎり成分の割合は重量部で示す。

#### 実施例 1

フェニルイソチオシアネート 4/10 モルとヘキサメチレンジアミン 2/10 モルをベンゼン 400 ml に溶解する。混合物を攪拌しつつ1時間還流する。濾過すると1, 6-ジフェニルチオウレアヘキサンが白色結晶固体として回収される。

製造したこのビス-チオウレア 1/10 モル、黄色酸化第2水銀 0.25 モルおよび無水硫酸ナトリウム 0.24 モルをテトラヒドロフラン 380 ml 中で混合する。混合物を還流下、窒素雰囲気中で30分間加熱する。冷却し濾過した生成物を分析したビス(フェニルプロピレンカルボジイミド)すなわち1, 6-ジフェニルカルボジイミドヘキサンであることがわかった。この化合物はビスカルボジイミドであり式  $(C_6H_5-N-C-N)_2$  (ここにRは2価のトリメチレン基である) なる最も簡単な形の代表例である。

カルボキシルが 0.09 ephr であるカルボキシブタジエン/アクリロニトリル重合体をテトラヒドロフラン中重量で50%溶液として製造する。理論値より少し過剰の製造した1, 6-ジフェニルカルボジイミドヘキサンを加える。室温で15分後にゲル化が生ずる。ゲルは粘着性ではなく柔かくゴム状である。

このゲル化した重合体を半分に分割する。1方を蒸留水中に入れ、他方を2/1水酸化アンモニウム/水中に入れる。72時間後この重合体は変化しない。これは水とアルカリに安定である。

カルボキシル共重合体をゲル化するのに等量のN, N'-ジイソプロピルカルボジイミド単量体を用いると、硬化した物質は10%水酸化アンモニウム中に24時間浸漬すると軟化し、劣化し、再液化する。

化学的に等量のカルボキシブタジエン/アクリロニトリル共重合体とN, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-オートリルカルボジイミド、またはN-フェニルN'-イソプロピルカルボジイミドを混合しても室温で48時間後ゲル化または交叉結合は生じない。オーブン中50℃で加熱して数時間後すなわち約24時間後にゲル化が認められる。このカルボキシル共重合体に2倍等量のN, N'-ジフェニルカルボジイミドを加えても同じである。

化学的に等量のカルボキシブタジエン/アクリ

ロニトリル共重合体およびN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、または後者を過剰に室温で混合すると5分以内にゲル化を生ずる。このゲル化した重合体を2分する。1方を蒸留水中に他方を2/1水酸化アンモニウム/水中に入れる。

24時間後水中におけるゲルの分解が少し認められる。水酸化アンモニウム/水中におけるゲルの分解は完全であり、重合体は再液化され部分的に溶解されている。

この実施例は芳香族モノカルボジイミドは有機酸含有重合体を室温で硬化しないが、脂肪族モノカルボジイミドは同じ重合体を数分以内に硬化することを示す。この実施例はさらに脂肪族モノカルボジイミドは有機酸含有重合体を急速に硬化することおよびカルボジイミド硬化剤で作った重合体はアルカリ浸漬に対して安定であるがこの硬化物質はアルカリ溶液に敏感であることを示している。

#### 実施例 2

前述のように3, 5-ジイソプロピル-2, 4-トリレンジイソシアネートを3-メチル-1-フェニル-3-ホスホリンと共に加熱することにより製造した分子量約1720のポリカルボジイミド、ポリ(1-メチル-3, 5-ジイソプロピル-2, 4-フェニルカルボジイミド)をアクリル酸エチル/アクリル酸/メタアクリル酸95/2.5/2.5、3元共重合体の交叉結合剤として用いる。

カルボキシポリエチルアクリレート(カルボキシル 0.065 ephr) 10グラムをメチルエチルケトンに溶解し50重量パーセント溶液を形成する。次にポリカルボジイミド0.5グラムをこの溶液に加える。24時間後重合体は交叉結合し液体は存在しない。芳香族ポリカルボジイミドは液体有機酸含有重合体中で室温硬化を起す。

#### 実施例 3

カルボキシポリエチルアクリレート(0.065 ephr カルボキシル) 10グラムをメチルエチルケトン中50重量パーセント溶液として製造する。メチルエチルケトン10グラム中の分子量1720のポリ(1-メチル-3, 5-ジイソプロピル-2, 4-フェニルカルボジイミド) 1.25グラムを加える。2時間後熱の発生、硬化の徴候はない。5時間後混合物は濃く糖みつ状になる。5 1/2時間後容器を逆さにしても流れ出ない。7時間後反応混合物はゼリー状になる。24時間後混合物はアートゴム状になる。このものはもろいがガ

ラス棒に付着しない。

硬化した重合体を4分し次のものの中に入れる。

A 栓をしないジャー中の空気中

B 蒸留水中

C 15%水酸化アンモニウム中

D 30%水酸化アンモニウム中。

17時間後これらの試料は膨潤または分解をしない。

この重合体を単量体の2,6-ジエチルフェニルカルボジイミドで硬化しようとしても室温で24時間後全く硬化しない。

重合体のカルボジイミドは有機酸を含む重合体を室温で硬化するが単量体の芳香族カルボジイミドは同じ条件下で硬化を起さない。

#### 実施例 4

瓶重合器中にて3級ブタノール100部中のブタジエン100部とアゾジシアノ吉草酸4部を75℃で8.6時間重合させることにより液体のカルボキシ末端ポリブタジエンを製造する。この重合体は官能性2を有し、このことは分子の末端基が両方ともカルボキシルであることを示している。この重合体100部に可塑剤であるジブチルフタレート10部に溶解したポリカルボジイミド10部を加える。この混合物を室温で終夜放置すると、粘着性のない固体重合体が形成する。

	引張強さ 1bs/平方 インチ	破断時に おける延 伸率 %	ショア A 硬度
A重合体+アルキル 基がメチル、エチル およびイソプロピル 基であり大部分がイ ソプロピル基である ポリ(トリアルキル -1,3-フエニル -カルボジイミド)	140	720	32
B重合体+アルキル 基がメチルおよびイ ソプロピル基であり 大部分がイソプロピ ル基であるポリ(1, 3-ジアルキル-2, 4-フエニルカルボ ジイミド)	250	270	50
Bにおいて用いられる10部のポリカルボジイミ			

ド+10部のジブチルフタレートをブタジエン-アクリロニトリルのカルボキシ末端重合体に加えると室温で3時間後に粘性のない物質が形成する。

#### 実施例 5

0.065 ephr の固体カルボキシル変成ブタジエン-アクリロニトリル共重合体をメチルエチルケトン中20%全固体セメントとして製造する。アルキル基がメチル、エチルおよびイソプロピル基であり大部分がイソプロピル基でありポリ(トリアルキル-1,3-フエニルカルボジイミド)を加えロールミル法により30分間完全に混合する。25ミル引張り棒を用いガラス板上で湿潤フィルムを作る。このフィルムを室温で終夜乾燥する。C型ダンベルをインストロン(Instron)引張り試験機にかけて20'のクロスヘッドスピード(Crosshead Speed)で引張る。

ポリカルボジイミド部	引張強度psi	%延伸率
3	260	1010
5	460	490

前述の重合体とはほぼ同じ単量体比率を有するがカルボニルによる変成を有しないカルボキシ(0.0 ephr)ブタジエンアクリロニトリル共重合体をメチルエチルケトン中20%の全固体として製造する。重合体100部につき5部のポリカルボジイミドを加えこの混合物を24時間静置しても室温で硬化は生じない。このことはポリカルボジイミドで硬化を行うためには有機酸の水素が重合体中に存在しなければならないことを示している。

#### 実施例 6

カルボキシ末端ポリエチルアクリレートとポリブチルアクリレート(両方ともMW=約6000)を実施例5で用いたポリカルボジイミドを重合体100部につき10部用いて16時間硬化し粘性のない重合体を得る。同じ重合体を0-トリルカルボジイミド単量体芳香族化合物10部と混合する時は50℃で24時間加熱しても硬化は認められない。

このポリアルキルアクリレート2グラムを2/1濃水酸化アンモニウム/水でおおい1週間静置する。変質、軟化その他の硬化の劣化現象は認められない。

#### 実施例 7

カルボキシ0.065 ephrを有するブタジエン、アクリロニトリルおよびメタアクリル酸の固体カ



ルボキシ重合体を100部につき40部のFEFカーボンブラックおよびA添加物なし(標準)、Bアルキル基がメチルおよびイソプロピル基であり大部分がイソプロピルであるポリ(トリアルキル-1,3-フエニルカルボジイミド)0.5部、Cポリカルボジイミド3.5部およびDポリカルボジイミド7.0部と配合する。この物質をコールドミルで混合し338°Fで20分硬化する。

試料	A	B	C	D
300%モルpsi	234	425	1665	—
引張強度psi	420	1025	3665	2625
延伸率%	1460+	955	615	265

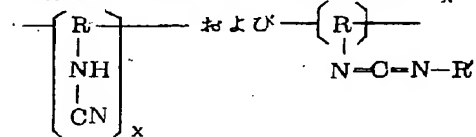
このデータはポリカルボジイミドは有機酸を含むゴムの効果的な加硫剤であることを示している。

なお本発明の主なる実施態様ならびに関連事項を略記すれば次のとおりである。

- 1 有機酸を含む重合体とポリカルボジイミドの反応生成物。
- 2 有機酸を含む重合体と構造式  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{x}$  (ここにRは1から約18個の炭素原子を有する炭化水素基でありxは2から500の整数である)に従うポリカルボジイミドとの反応生成物。
- 3 有機酸を含む重合体と構造式  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{x}$  (ここに、xは2から500の整数である。また、Rはアリーレン炭化水素基であり、x個のRのうちの一部分はアルキレンおよび/またはアラールキレン基で置き換つていてもよい。これらの基は好ましくは1~18個の炭素原子を含む。)で表わされるポリカルボジイミドとの反応生成物。
- 4 有機酸を含む重合体と構造式  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{x}$  (ここにRはフエニレンでありxは2から500の整数である)に従うポリカルボジイミドとの反応生成物。
- 5 有機酸を含む重合体と構造式  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{x}$  (ここにRはフエニレンでありxは2から500の整数でありフエニレンは  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$  基に対してオルトの位置に置換基を有する)に従うポリカルボジイミドとの反応生成物。
- 6 有機酸を含む重合体と構造式  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{x}$  (ここに、xは2から500の整数である。また、Rはフエニレン基であり、該フエニレン基は  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$  基に対してオルトの位置に置換基としてメチル、エチル、イソプロピル、

3級ブチルまたはネオペンチル基を有する。)で表わされるポリカルボジイミドとの反応生成物。

- 7 前述の重合体とポリカルボジイミドとを混合することより成る有機酸を含む重合体の交叉結合法。
- 8 有機溶媒中の前述の重合体溶液をポリカルボジイミドと混合することより成る有機酸を含む重合体の交叉結合法。
- 9 有機溶媒中の前述の重合体溶液と混合することより成る。有機酸を含む重合体の交叉結合法。
- 10 (1) ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、部分加水分解アクリロニトリル、ポリアレキルアクリル酸アクリル酸エステル、アクリル酸エステルとアクリル酸との共重合体、アクリル酸エステルとメタアクリル酸との共重合体、アクリル酸エステル、アクリル酸およびメタアクリル酸の共重合体(これらのアクリル酸エステルのアルコール部分は1~8個の炭素原子を有する)、ブタジエン、アクリロニトリルおよびメタアクリル酸の共重合体、カルボキシル末端ポリブタジエン、カルボキシル末端ブタジエン-メタアクリル酸、カルボキシル末端ブタジエン-アクリロニトリル-メタアクリル酸、およびカルボキシル末端ブタジエン-アクリロニトリル共重合体より成る群から選ばれた本質的に線状の合成重合体(この重合体は重量で100部の重合体につき少くとも重量で0.005化学等量の有機酸水素を含み、500以上の分子量を有する)と(2)  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{x}$ 、



(ここにRはフエニレンであり  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$  に対してオルトの位置にメチル、エチル、イソプロピル、3級ブチルまたはネオペンチル基なる置換基を有し、xは2から500の整数でありRは水素、6個までの炭素原子を含むアルキル基、または18個までの炭素原子を含むアリール基である)なる群より選ばれた構造式に従うポリカルボジイミドとの反応生成物より成る組成物。

#### 特許請求の範囲

- 1 有機酸を含む重合体すなわち有機酸的にイオン化し得る水素を含む官能基が重合鎖の末端および/または側鎖状に存在する重合体と、構造式  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{x}$  (ここに、xは2から500の整数である。また、Rはアリーレン炭化水素基

であり、 $x$ 個のRのうちの一部はアルキレンおよび/またはアラルキレン基で置き換つていてもよい。これらの基は1~18個の炭素原子を含む)で表わされる芳香族ポリカルボジミドとを混合することを特徴とする有機酸を含む重合体の交叉

結合法。

引用文献

米国特許 2937164